

10/589762

IAP11 Rec'd PCT/PTO 17 AUG 2006

Partial English Translation of
Summary 1BIL09 of 7th Polymer Material Forum (1998)

Separator for Ionic Secondary Battery

... (omitted) ...

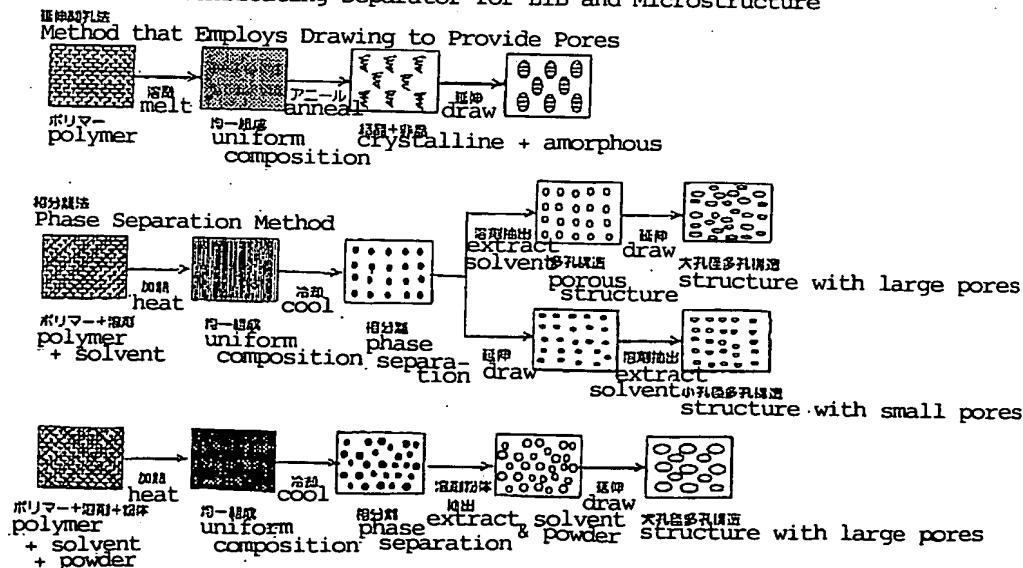
3. Method of Fabricating a Separator for Lithium Ion Battery

Micro pores can be formed by a variety of methods. For a separator for a lithium ion battery, a phase separation method (a wet method) and a method that employs drawing to provide pores (a dry method) as shown in Fig. 1 are practically employed.

①Phase Separation Method

A macromolecular solution's thermally induced micro phase separation is utilized. A uniform solution formed of a macromolecule and a solvent and having a high temperature is cooled, and subjected to phase separation and crystallized to form a porous structure. There are a liquid-liquid phase separation type, which provides phase separation to provide a 2-phase solution and then crystallizes as it is cooled, and a solid-liquid phase separation type, which does not provide a 2-phase solution and directly crystallizes as it is cooled.

図1 LIB用セパレーターの製法とミクロ構造
Fig. 1 Method of Fabricating Separator for LIB and Microstructure



Industrially, a polymer and a solvent are mixed together at high temperature to provide a melt which is in turn formed into a film. The film then has the solvent extracted and thus removed by another, volatile solvent. Subsequently the film is drawn or undergoes another process as required.

The source polymer is typically a high density polyethylene. In some cases, however, ultra high molecular polyethylene, low density polyethylene, polypropylene or similar polyolefin may be blended or inorganic fine powder, a crystal nucleus agent or a similar third component may be added to provide improved characteristics. For example, mixing silica or similar inorganic fine powder can provide a film which has pores large in diameter and is hence high in porosity.

While phase separation typically provides a pore in the form of a three dimensional fibril, the pore's diameter and porosity can be controlled over a wide range by which phase separation type is selected, how the drawing method is used, and the like so that a variety of porous structures can be designed.

Method That Employs Drawing to Provide Pores

A polymer having a lamella structure oriented to a high extent is drawn to exfoliate an inter-crystal interface to form a porous structure. Industrially, a melted polymer is extruded from a die and taken at a high draft ratio to form a sheet which is in turn thermally treated to increase the crystalline structure in regularity and then drawn at low temperature and furthermore, at high temperature to exfoliate a crystal interface.

A porous structure varies with polymer's crystallinity, orientation and the like. As mono-axial drawing is employed, it has an oblong pore extending in the direction in which it is drawn, and also has anisotropy in physical property. Furthermore, for forming a large number of pores, the crystal structure before it is drawn and the condition(s) for the drawing are important, limiting the flexibility of the porous structure and its pores' diameter and the like. Originally, for a separator for a primary lithium battery, a micro porous polypropylene film has been developed. For a secondary battery, however, it cuts an electric current at high temperature and is thus insufficient in

terms of safety. Accordingly, an improved film is developed that has a 3-layer structure including two layers of micro porous polypropylene film and a micro porous polyethylene film posed therebetween.

... (omitted) ...

1BIL09

イオン二次電池用セパレーター

記号0021
連番

旭化成工業(株) 機能膜事業部 丹治博司

03-3507-2255 FAX 03-3508-1474

1. はじめに

携帯型電子情報機器の急速な普及に伴い、その電源として、小型軽量、かつ高容量のリチウムイオン二次電池の伸びがめざましい。リチウムイオン二次電池は有機電解液を用いているためセパレーターにも従来とは異なる機能・特性が要求される。ここでは、リチウムイオン電池用セパレーターの製法及び機能と特性等を概説する。

2 セパレーター用材料

電池にはその種類に応じて様々な材料が用いられる。セパレーター材料としては、フィルムやシート状の天然あるいは合成多孔性材料(半透膜、イオン交換膜、紙、フェルト、布、不織布、微多孔膜等)が用いられる。その中でリチウムイオン二次電池用のセパレーターではポリオレフィン微多孔性フィルムが主流となっている。

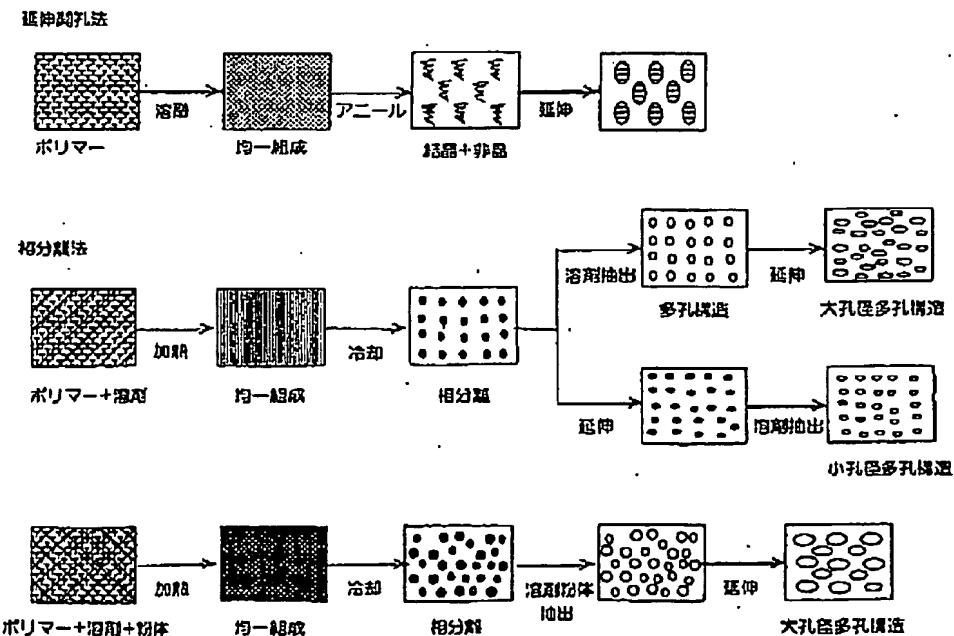
3 リチウムイオン電池用セパレーターの製法

微多孔形成には種々の方法があるが、リチウムイオン電池用セパレーターでは、図1に示す「相分離法(湿式法)」¹⁾と「延伸開孔法(乾式法)」²⁾が実用化されている。

①相分離法

高分子溶液の熱誘起ミクロ相分離を利用する。高分子と溶媒の高温均一溶液を冷却し、相分離、結晶化させて多孔構造を形成する。冷却過程で二相溶液に相分離した後結晶化する液液相分離系³⁾と二相溶液を経ずに直接結晶化する固液相分離系⁴⁾がある。

図1 LIB用セパレーターの製法とミクロ構造



工業的には、ポリマーと溶剤を高温で混合した融液をフィルム化し、別の揮発性溶剤で溶剤を抽出除去した後、必要に応じて延伸その他の処理を行う。

原料ポリマーは、主に高密度ポリエチレンを用いるが、特性改良の目的で超高分子量ポリエチレン、低密度ポリエチレンやポリプロピレン等の他のポリオレフィンを配合したり、無機微粉体や結晶核剤等の第三成分を加える場合もあり、例えば、シリカ等の無機微粉体を混合する方法⁵⁾では孔径が大きく、空孔率の高い膜が得られる。

相分離法では一般に三次元フィブリル状の孔形状が得られるが、相分離系や延伸法の選択により孔径や空孔率は広範囲で制御でき、多様な多孔構造設計が可能である。

② 延伸開孔法

高度に配向した積層ラメラ構造のポリマーを延伸し、結晶間界面を剥離させて多孔構造を形成する。工業的には、溶融ポリマーをダイスから押し出し、高ドラフト比(引取速度／押出速度)で引取ってシート化し、熱処理を施して結晶構造の規則性を高めた後、低温さらには高温で延伸して結晶界面を剥離させる。

多孔構造は、ポリマーの結晶性や配向性により異なる⁶⁾。一軸延伸のため延伸方向に伸びた長円孔が形成され、物性にも異方性がある。また多孔形成には、延伸前の結晶構造と延伸条件が重要で、多孔構造と孔径等のフレキシビリティーは限定される。当初、リチウム一次電池用セパレーターにポリプロピレン微多孔膜が開発されたが、二次電池用としては、電流遮断温度が高く、安全性の点で不十分であるため、二層のポリプロピレン微多孔膜の間にポリエチレン微多孔膜を配置した三層構造の改良膜^{7),8)}が開発されている。

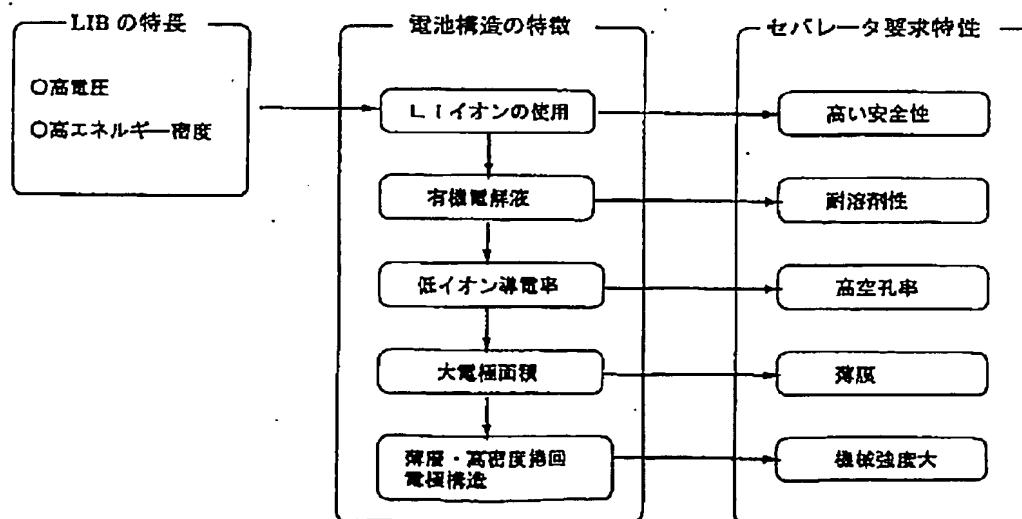
4 セパレーターの機能と要求特性

セパレーターの基本共通機能としては

- ① 正極と負極の分離(活物質の接触による短絡防止)
- ② 電解液の保持(両極間のイオン移動の通路形成)

があるが、この他に化学的・物理的安全性や機械強度も重要である。リチウムイオン二次電池は、有機電解液を用いるため、非水系電池とは異なる特性も要求される。(表1)

表1 LIB用セパレーターの要求特性



- ① 化学安定性 有機電解液に対して耐久性のある材料が用いられる。
- ② 厚さ 電解液の導電率が低く、電極面積を大きくするために、セパレーターの薄膜化が必要。
- ③ 機械的強度 組立工程性、短絡防止の点から、高強度が必要。突刺強度(一定形状の針を突刺した時の破断荷重)を指標とする。
- ④ 電流遮断特性 内部短絡、過充電等による電池の異常昇温防止のため一定の温度(120~140°C)でセパレーターが開孔して電流を遮断する。遮断温度が低く、遮断状態を高温まで保持するのが好ましい。

以上の諸要求を満たす材料としては、ポリオレフィン微多孔膜が最適で、特に電流遮断温度の低いポリエチレン膜が主流となっている。

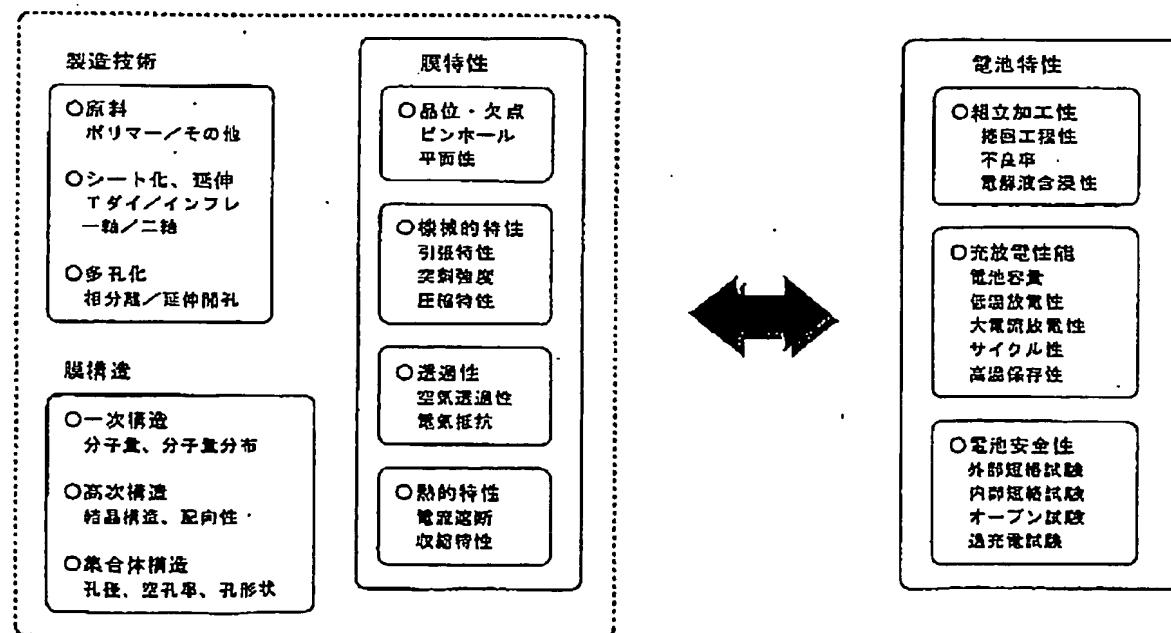
5 セパレーターと電池性能

電池の性能は、セパレーター、正極、負極、電解液等の電池の構成要素と電池構造によって総合的に決定される。電池構造は多様であり、それに応じてセパレーターの要求特性も個別に異なる。図2にセパレーターと電池特性の関係を示す。

① 電池組立加工性

電池の組立は、正極と負極の活性物質を塗布したシート状の金属箔の間にセパレーターを挟んだ捲回構造物を電池缶に納めて電解液を注入する。この過程でセパレーターの破断やずれが生じると、工程不良が生じるので、組立条件に応じた強度、弾性率や摩擦特性が要求される。セパレーターの強度は、膜のミクロな構造(一次構造、高次構造)に加えて孔構造によっても影響を受ける。

図2 電池の要求性能とセパレーター設計



②イオン透過性

放電特性やサイクル特性などのイオン透過性能は、セパレーターの多孔構造と密接に関係する。最適な孔構造(孔径、空孔率等)は電池設計によっても異なる。一般的には、大孔径、高空孔率の方が透過性は良好と考えられるが、三次元的な孔の状態(曲路性)も考慮する必要があり、他の性能とのバランスも重要である。

電池の高容量化の点では、セパレーターの膜厚はできるだけ薄い方が好ましいが、絶縁破壊耐性も考慮して20~50μの範囲が用いられている。

③安全性

リチウムイオン二次電池では、安全性を確保するため様々な工夫がなされており、セパレーターの電流遮断特性もその一つである。セパレーターの閉孔拳動は、ポリマーの一次構造、高次構造、多孔構造の他に電池構造や電池内部の環境(温度、圧力等)、電解液の種類¹⁰⁾等で異なる。

6 今後の課題

高容量化をはじめとする電池の性能競争の中で、セパレーターの要求性能もますます多様かつ高度化してきている。ポリマー設計・加工技術をベースにした機械的特性(高強度薄膜化)や電池安全性(電流遮断特性)の改良、孔径・空孔率等の多孔構造設計によるサイクル性、保存性などの充放電特性改良など、様々な性能要求にフレキシブルに対応しうる膜設計・製造技術を開発する一方で、セパレーターを含む電池構成材料の相互の役割を電池内の諸現象に関連づけて解明していくことが重要となる。また、電気自動車用をはじめ新たな大型電池用途の拡大に向けて、信頼性向上と低コストを実現するための生産技術・プロセスの革新も重要な課題となろう。

[文献]

- 1) 特公昭58-19689他多数
- 2) 特公昭46-40119他多数
- 3) D.R.Loyd, S.S.Kim and K.E.Kinzer, J. Membrane Sci., 64(1991),1.
- 4) D.R.Loyd, K.E.Kinzer and H.S.Tseng, J. Membrane Sci., 52(1990),239.
- 5) 特開平5-21050、特開平5-222236、同平5-222237他
- 6) R.T.Chen, C.K.Saw, M.G.Jamieson, T.R.Aversa and R.W.Callahan: J. Applied Polymer Sci., 53, 471(1994)
- 7) 特開昭62-121737、特開平4-181651、特開平7-304110他
- 8) 特開平5-251069他
- 9) 吉野 彰: 第34回電池討論会予稿集, 187(1993)
- 10) 斎藤喜康, 高野清南, 金成克彦, 根岸明: 電子技術総合研究所彙報, 60, 12(1996) 12.